

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—130954

⑤ Int. Cl.³

C 07 C 67/08

// B 01 J 21/18

23/24

27/18

識別記号

庁内整理番号

6556—4H

7202—4G

7624—4G

7059—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)8月13日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ エステル化方法

会(A)講演予稿集に発表

⑯ 特 願 昭56—16874

⑰ 出 願 昭56(1981)2月9日

特許法第30条第1項適用 昭和55年9月10日

発行触媒学会日本化学会共催第46回触媒討論

⑱ 発 明 者 泉有亮

名古屋市天白区天白町平針城下

2142番地

⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称 エステル化方法

2. 特許請求の範囲

酸とアルコールとを反応させてエステルを製造するに際し、触媒としてヘテロポリ酸又はその塩を活性炭に担持させた担体付触媒を使用することを特徴とするエステル化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なエステル化方法に関する。詳しくは酸とアルコールとを反応させてエステルを製造するに際し、触媒としてヘテロポリ酸又はその塩を活性炭に担持させた担体付触媒を使用するエステル化方法である。

従来、ヘテロポリ酸及びその塩は種々の反応の触媒として使用されることが公知である。例えばヘテロポリ酸を溶解した均一液相系で反応を行う場合は、反応後、該ヘテロポリ酸触媒を濾過させることなく、反応物から該ヘテロポリ酸を分離回収するため反応生成物、未反応物、溶解等を蒸留などの操作で除去し、ヘテロポリ酸を回収するか、

エーテルなどを用いてヘテロポリ酸を不溶性の固体に変えて分離する必要があつた。即ち触媒として使用するヘテロポリ酸を反応物から分離回収する方法はその操作が複雑であるばかりでなく、該分離回収の途中で反応生成物が副反応を起すなど困難な問題があつた。またヘテロポリ酸を担体に担持させて使用することもいくつかの反応に試みられているが、ヘテロポリ酸が担体から溶出することを完全に防ぐことが出来ず実用化されるに至っていない。従つて、水、アルコール、ケトン、エーテル、カルボン酸等のヘテロポリ酸又はその塩を溶解する媒体の存在下に液相反応或いは気相反応を行う場合、ヘテロポリ酸又はその塩からなる触媒をどのような形態で取扱うかは重要な技術課題である。

一方、酸とアルコールとを反応させてエステルを製造するエステル化方法は古くから工業的に実施されている。該エステル化方法に於いては一般に触媒として硫酸、塩酸、トルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素、酸性イオン交換樹脂等の酸触媒

が使用されて来た。しかしこれらの触媒は前記したように触媒の分離回収に難点があつたり、耐熱性の性質を有しなかつたり等の欠点のため、必ずしも満足のいくものとは言えなかつた。

本発明者はヘテロポリ酸及びその塩の触媒活性につき種々の反応を対象に研究を重ねて来た。その結果、酸、アルコール、水などのヘテロポリ酸又はその塩を溶解する媒体を用いるエステル化反応に於いても特定の担体付触媒を用いる場合はヘテロポリ酸又はその塩の溶出をみることなく連続的に反応を遂行出来ることを知つた。その後更に研究を続けた結果、エステル化反応の触媒としてヘテロポリ酸又はその塩を活性炭に担持させた担体付触媒を使用すると反応系にヘテロポリ酸又はその塩の溶出がないだけでなく、アルコールの脱水によるエーテル等の副生が著しく抑制され好収率でエステルが生成することを確認し、本発明を完成させるに至つた。

即ち本発明は酸とアルコールとを反応させてエステルを製造するに際し、触媒としてヘテロポリ

酸又はその塩を活性炭に担持させた担体付触媒を使用するエステル化方法である。

本発明の最大の特徴はヘテロポリ酸又はその塩を活性炭に担持した担体付触媒を使用する点である。該ヘテロポリ酸又はその塩を活性炭に担持させる方法は特に限定されず公知の方法を採用することが出来る。一般に有利に使用される方法は水、アルコール、エーテル、カルボン酸などのヘテロポリ酸又はその塩を溶解する有機溶媒中に所定量のヘテロポリ酸又はその塩を溶解させ、該溶媒中に所定量の活性炭を加え、常温又は該溶媒の沸点下で、必要時間例えば30～60分十分に攪拌しながら活性炭にヘテロポリ酸又はその塩を吸着させる。その後該有機溶媒から活性炭を分別し、次いでヘテロポリ酸又はその塩の溶出が認められなくなるまで、常温又は沸点下の溶媒で洗浄又は抽出し、必要に応じて乾燥すると本発明の担体付触媒となる。活性炭に担持されて且つ対象反応中に溶出しない条件のヘテロポリ酸又はその塩の担持量はヘテロポリ酸の種類、活性炭の性状等によつ

て異なり一概に限定出来ないが一般には20(重量)％以下とするのが好適である。担持量が多い場合はエーテル等の副生物が増大するだけでなく、触媒調製時の洗浄又は抽出に長時間を要し、一定量の担持量まで減少したり、或いは反応の途中でヘテロポリ酸が溶出する場合があるので、予め担持量の最大量をテストしておくのが好適である。一般に最も広く使用されるヘテロポリ酸又はその塩の担持量は5～20(重量)％好ましくは10～15(重量)％の範囲である。

本発明で使用する活性炭は特に限定されず公知のもの、市販のものをそのまま、必要に応じて研砕処理を行い或いは他の賦活を行つて使用すればよい。また本発明で使用するヘテロポリ酸又はその塩は特に限定されるものではなく公知のものを使用出来る。好適に使用される代表的なものを例示すると、12-モリブドリン酸、12-タンゲストリン酸、12-モリブドケイ酸、12-タンゲストケイ酸、12-タンゲストホウ酸、12-タンゲストゲルマン酸、11-モリブドリン酸及

びこれらの塩例えば同期律表、I族、II族、III族、IV族等の金属塩等である。

前記ヘテロポリ酸又はその塩を活性炭に担持させた担体付触媒はヘテロポリ酸又はその塩を溶解しうる媒体が存在する反応系に於いても該媒体中に触媒成分が溶出することなく、長期間の使用に良好な触媒活性を発揮する。これらの効果が活性炭或いはヘテロポリ酸又はその塩の単独又は組合せてどのように機能して発揮されるのか現在なお明確ではないが、活性炭と言う特定の担体に担持されたヘテロポリ酸又はその塩は可溶性媒体であつても溶出されない点から極めて強固な吸着をされているか、何らかの化学的な結合によつて結ばれていることが想定され、極めて特殊な現象と考える。

本発明の担体付触媒が関与する対象反応はエステル化反応であれば特に限定されず公知のエステル化反応例えば有機酸又は無機酸とアルコールとから水がとれてエステルが生成する反応に応用することが出来る。最も一般的に応用されるエステ

実施例 1

ル化反応は酢酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、フタル酸等の有機カルボン酸とメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の脂肪族アルコールとの反応である。該エステル化反応に前記担体付触媒を使用する場合は触媒活性が極めて良好に発揮されるので液相反応だけでなく気相反応に対しても良好な固体酸触媒としての機能を発揮する。従つて一般には低温から高温まで広い温度範囲で使用されるが最も好ましくは反応系の沸点或いは沸点近くに加熱するか気相反応を行う場合であろう。

前記したように本発明の対象反応に於いては担体付触媒から触媒成分が析出することがないので、固体酸触媒として使用することが出来、反応生成物、未反応原料等と触媒との分離が極めて容易で、工程的に簡単な操作で実施出来る利点も有している。

本発明を更に具体的に説明するため以下実施例及び比較例を挙げて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

の混合物(エタノール：酢酸モル比2.5：1)を150℃、LHSV=0.9h⁻¹で通した。その結果、酢酸の転化率96%、酢酸の選択率100%、エタノールの選択率99.9%で酢酸エチルが得られた。その後7時間連続的に反応を行つた結果、転化率及び選択率共に全く変化はなかつた。また反応生成物中に触媒成分である12-タングステイ酸は全く検出されなかつた。比較のため12-タングステイ酸を担持していない活性炭のみを用いて前記同様の操作で反応を行つた結果、酢酸の転化率は20%にすぎなかつた。

さらに比較のため、シリカゲル(ワコー、Q-22)に12-タングステイ酸/0.8(重量)%を担持したものを触媒として用い、同様の反応操作及び条件で反応を行なつた結果、酢酸の転化率93%、酢酸の選択率100%で酢酸エチルが得られたが、エタノールの酢酸エチルへの選択率は7%で大量のジエチルエーテルが副生した。

実施例 2

実施例1で用いた12-タングステイ酸及び

カルボン社製活性炭(F-300)を35~60メッシュに粉碎し、十分に水洗した後、100℃で6時間乾燥した。12-タングステイ酸を水100ccに溶解し、これに上記乾燥活性炭5.0gを加え、1時間還流しながら、12-タングステイ酸を活性炭に吸着させた。冷却後該活性炭を分別し、常温で200mlの水で洗浄した後、ソックスレー抽出器を用いて、抽出液中に、12-タングステイ酸が検出されなくなるまで、水の沸点下に抽出操作を行つた。その結果12-タングステイ酸が検出されなくなるまでの抽出時間は30時間であり、活性炭への12-タングステイ酸の担持量は上記抽出処理前が1.8(重量)%であり、抽出処理後は10.8(重量)%であつた。

このようにして得た12-タングステイ酸を10.8(重量)%担持した活性炭1.0mlを、内径1.5cm、長さ30cmのパイレックス製ガラス反応管の中央部に充填し、エタノールと酢酸と

反応原料に代り、第1表に示すものを用いた以外は実施例1と同様にして触媒を調製し、アルコール：酸のモル比2.5：1で実施例1と同様の反応条件でエステル化反応を実施した。その結果は第1表に示す通りであつた。いずれの場合も、エーテルの副生は認められなかつた。

ヘテロポリ酸	原料の種類		反応生成物	
	担持量	種	種	酸の 転化率 %
1	$H_3PW_{12}O_{40}$	酢	酢酸エチル	83
2	$H_3PMo_{12}O_{40}$	酢	酢酸エチル	75
3	$H_4SiMo_{12}O_{40}$	酢	酢酸エチル	73
4	$NaH_2SiW_{12}O_{40}$	酢	酢酸エチル	95
5*	$H_4SiW_{12}O_{40}$	酢	酢酸ノブチル	96
6	酢	アクリル酸	アクリル酸エチル	65
7	酢	安息香酸	安息香酸メチル	100

* 反応原料に対し0.2(重量)多のヘイロドロキソンを添加した。

実施例3

実施例1において水の代りにメタノールを用いて触媒を調製した。その結果、1,2-タンゲステイ酸が抽出されなくなるまでの抽出時間は5時間であり、活性炭への1,2-タンゲステイ酸の担持量は上記抽出処理前が9.3(重量)多であり、抽出処理後は8.4(重量)多であつた。

このようにして得た1,2-タンゲステイ酸を8.4(重量)多担持した活性炭1.0mlと、メタノール10ml、無水フタル酸3.7gを混合し、撹拌しながらメタノール沸点下で2時間反応させた。その結果、仕込み無水フタル酸の55%がフタル酸ジメチルに転化した。触媒からの1,2-タンゲステイ酸の抽出は全く認められなかつた。

特許出願人 徳山曹達株式会社